[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 33/113 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510021640.1

[43] 公开日 2006 年 4 月 26 日

[11] 公开号 CN 1762802A

[22] 申请日 2005.9.9

[21] 申请号 200510021640.1

[71] 申请人 四川省宜宾五粮液集团有限公司

地址 644007 四川省宜宾市岷江西路 150 号

[72] 发明人 陈绍俊 练顺才 刘凤翔 王福彬 李秋涛

[74] 专利代理机构 成都虹桥专利事务所

代理人 李高峡

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

用稻壳工业化生产白碳黑的方法

[57] 摘要

本发明涉及以稻壳灰为原料制备白碳黑的方法。具体地说是稻壳在 300～700℃的条件下充分燃烧或炭化后生成稻壳灰；在100～125℃、0.1～0.25Mpa 的条件下与烧碱溶液发生化学反应，得水玻璃；水玻璃进一步与酸反应得白碳黑。本发明由于控制稻壳的燃烧温度在 300～700℃，稻壳灰中活性 SiO_2 的含量高，不需要很长的时间反应，因此生产周期短；同时加入水玻璃和酸，控制 pH 为 9～10.5 使产生更多的晶种，然后加酸反应 1－5 小时，使 pH 至 3～4 为终点，使晶种进一步聚集，因此二氧化硅转化率高。总之，本发明方法工艺简单，生产成本低，周期短，得到白碳黑产品比表面积可达 330m^2/g，且杂质含量低，具有较强的市场竞争力。

1、一种制备白碳黑的方法，它是以稻壳灰为原料制备，其特征在于：包括以下步骤：

a、稻壳在300~700℃的条件下充分燃烧或炭化后生成稻壳灰；

b、稻壳灰在温度为100～125℃，反应压力为0.1～0.25Mpa，与烧碱溶液反应0.5～1小时；过滤，分离出浓度为20~32%w/w的硅酸钠滤液，即水玻璃；其中烧碱的用量以水玻璃模数为3.4～3.8计算得到；

c、水玻璃与酸反应，过滤得到白碳黑滤饼；

d、将上述滤饼经洗涤、磨浆、打浆、干燥、包装即得。

2、根据权利要求1所述的制备白碳黑的方法，其特征在于：a步骤所述稻壳燃烧或炭化的温度为500℃~650℃。

3、根据权利要求1所述的制备白碳黑的方法，其特征在于：b步骤所述原料，稻壳灰、42%w/w的烧碱、水的重量配比为1：0.54~0.64：2.87~3.0 。

4、根据权利要求1所述的制备白碳黑的方法，其特征在于：c步骤所述水玻璃与酸反应的条件为：60～95℃，同时加入水玻璃和酸，水玻璃和酸的用量比以控制pH为9~10.5计算，反应50~100min后再加酸反应1～5小时，使pH至3~4为终点，过滤，滤饼洗涤至pH值为6～7。

5、由权利要求1～4任一项所述的方法制备的白碳黑。

用稻壳工业化生产白碳黑的方法

技术领域

本发明涉及白碳黑的制备方法，具体地说是以稻壳灰为原料制备活性二氧化硅的方法。

背景技术

白碳黑具有广泛的用途，在橡胶、涂料、塑料、医药、消防、日化等领域可作填料、补强剂等。白碳黑的生产工艺主要是沉淀法或气相法，主要原料是利用天然石英砂制成的水玻璃，生产成本相对较高。

目前利用稻壳生产白碳黑的方法较多，如燃烧法、Na_2CO_3 法等。名称“制取无定型白碳黑和活性炭新工艺”申请号 93103043.9 公开了将稻壳制成标准炭化稻壳，经煮沸、固液分离，所得滤液经低温分解→分离→中和→滤洗→干燥→粉碎→即得白碳黑。申请号 86107192，“用稻壳工业化生产白碳黑方法”，公开了一种用稻壳工业化生产白碳黑（多孔二氧化硅）的方法，该方法是利用稻壳为原料，在焙烧炉经缓慢升温，隔绝空气低温焙烧，使稻壳中有机物充分分解、气化，达到白化燃烧。直接燃烧法制备的白碳黑纯度不高，难以适应工业需求。

利用稻壳生产白碳黑的方法也有使用无机碱或烧碱法，比如“一种提取二氧化硅的生产工艺方法” 申请号 95114827.3 公开了一种提取二氧化硅的生产工艺的方法，是将稻壳灰，锅炉灰在加温加压(140～170℃，5～7MPa)的条件下和纯碱溶液在搅拌反应釜内进行化学反应。经过滤、冷却、过滤、打浆中和、过滤、烘干和高温烘干即得到二氧化硅产品。这种方法是利用碳酸钠和二氧化硅的还原反应特性，直接提取二氧化硅，需要高压反应，3 次以上压滤，且反应中释放大量二氧化碳，工业化成本较高。

“以稻壳灰为原料制备二氧化硅气凝胶的方法” 申请号 03127920.1 公开了用稻壳灰，经过无机碱水溶液浸取、无机酸中和碱性溶液生成二氧化硅水凝胶 pH5-9、水凝胶经老化 5-40 小时、有机溶剂置换水凝胶中的水分、液态 CO_2 置换有机溶剂、超临界 CO_2 干燥，即制得白色的二氧化硅气凝胶。其比表面积为 297.3m^2/g，表观密度为 0.532 g/cm^3，内部的微孔平均孔径为 22.3 纳米。该法发需要较长时间老化，生产成本较高且超临界干燥成本较高。

“由生物二氧化硅生产可溶性硅酸盐”申请号88106386.X，公开了在有防变色剂（如一种活性含碳物质）的情况下，将生物二氧化硅（稻壳灰，控制燃烧条件 800-1400℃，使得残渣含碳为1-12%）溶解在强碱溶液中而制成的，并指出温度超过2000℃会使无定形态转化成结晶形。申请号 88105429.1 ，“稻壳灰联产水玻璃和活性炭”公开了将稻壳灰在加温、加压的条件下与烧碱溶液反应生成水玻璃；烧碱与稻壳灰中所含二氧化硅反应的同时，使炭得到活化，水蒸汽的作用也可使炭的微孔增加，从而达到活化的目的。滤渣、滤液分离后可制得水玻璃（$Na_2O \cdot n\ SiO_2$）和活性炭两种产品。还可将水玻璃进一步加工成为白碳黑、硅胶等硅化工系列产品。上述方法控制稻壳灰燃烧条件达 800-1400℃，联产活性炭对稻壳灰燃烧条件要求严格，且要在128℃以上、压力2.5公斤•力/厘米^{2}以上，反应4～6小时，反应条件严格，周期长。

研究表明，稻壳的燃烧温度对白碳黑的产率和活性至关重要，稻壳的燃烧温度过低，由于稻壳中有机物不能充分分解，包裹着大量的SiO_2的细胞未被完全破坏，碱液无法使二氧化硅与纤维素等有机物分离，造成SiO_2提取率低；温度过高，稻壳中的无定型SiO_2会转化为方石英型结构，大大降低SiO_2的活性，造成SiO_2转化为水玻璃的转化率大大降低，这些都需要的较长的反应时间或陈化时间，无形中增加了成本。目前为止，得到高比表面积的活性二氧化硅的方法仍然需要成本比较高的超临界CO_2干燥工艺，或反应压力高，反应时间、陈化时间较长，使得生产周期较长，竞争力不高。

发明内容

本发明的目的在于提供一种成本低、工艺简单、周期短的生产白碳黑的方法。

为了实现上述目的，本发明提供的技术方案是：

在特定温度下处理稻壳，使得稻壳灰中的二氧化硅处于无定形，并经过碱提得到水玻璃、加酸生成二氧化硅晶种，并在pH 3~4条件下进一步反应，使晶种聚集，经过滤、洗涤、干燥生产白碳黑。

具体地说，工艺过程为：

1、稻壳经温度控制在300－700℃的条件下充分燃烧或炭化后生成稻壳灰。灰渣中二氧化硅可达60~95%，其中活性二氧化硅可达60~70%（采用X射线测定分子结构）。

稻壳属禾本科植物类，其表皮细胞中的硅细胞中充满着大量的SiO_2，是稻壳灰中SiO_2的主要来源。燃烧或炭化的温度之所以控制在300－700℃，是因为超过700℃，稻壳中的无定型SiO_2会转化为方石英型结构，大大降低SiO_2的活性，造成SiO_2转化为水

玻璃的转化率大大降低。低于 300℃的温度下，由于稻壳中有机物不能充分分解，包裹着大量的 SiO_2 的细胞未被完全破坏，在温度、压力不高的情况下碱液无法使二氧化硅与纤维素等有机物分离，造成 SiO_2 提取率低。

2、将稻壳灰、42%的工业烧碱和水按重量配比为：1：0.54~0.64：2.87~3.0 配比投入反应釜中，在温度为 100~125℃、反应压力为 0.1~0.25Mpa，反应时间为 0.5~1 小时的条件下，充分反应，稻壳灰中活性二氧化硅可全部溶出。将反应液通过板框过滤机等设备进行过滤分离后所得液体为 20~32%w/w 的硅酸钠滤液，即水玻璃，俗称泡花碱，再精滤处理以去除固体杂质后即可得精制水玻璃，波美浓度为 20~25Be。

试验表明，工业烧碱的用量以水玻璃模数（二氧化硅和氧化钠的摩尔比称模数）3.4～3.8 为宜。模数过低，小于 3 是“碱性”水玻璃，生产白碳黑时用酸量增加，成本高，后续处理麻烦；模数过高，即烧碱用量相对较少，会降低二氧化硅的提取率。

3、将精制水玻璃调配到密度为 20Be，在 60~95℃的温度范围内，同时加入水玻璃和酸（浓硫酸或稀酸）；根据计算量，水玻璃和酸的用量以使其控制 pH 为 9~10.5 为宜，反应 50~100min 后再加酸反应 1-5 小时，酸量以使 pH 至 3~4 计算得到。通常水玻璃和稀硫酸 50%按重量比 7.5~9:1 的比例反应。上述反应同时加入水玻璃和酸，控制 pH 为 9~10.5 使产生更多的晶种，然后加酸反应 1-5 小时，使 pH 至 3~4 为终点，使晶种进一步聚集，生成白碳黑沉淀物。

4、沉淀物过滤、洗涤，滤饼经打浆、磨浆后通过干燥设备烘干、包装即得白碳黑产品。

本发明由于控制稻壳的燃烧温度在 300~700℃，稻壳灰中活性 SiO_2 的含量很高，只要烧碱与灰渣混合均匀，不需要很长的时间即可充分进行反应，因此生产周期短，不需进一步老化。工艺中同时加入水玻璃和酸，控制 pH 为 9~10.5 使产生更多的晶种，然后用酸反应 1-5 小时，使 pH 至 3~4 为终点，使晶种进一步聚集，因此二氧化硅转化率高。本发明采用稻壳灰生产白碳黑，不仅解决了环保问题，而且生产工艺简单，生产成本低，生产周期短，白碳黑产品比表面积大，杂质含量低，具有较强的市场竞争力。

具体实施方式

以下通过具体实施例的方式对本发明的技术方案做进一步详述，但不应理解为是对本发明的限制。

实施例一

取 2500 克稻壳，经温度控制在 300℃燃烧后，得灰渣 593 克，其中 SiO_2 含量为 63%。将稻壳灰和 42%的工业烧碱和水按 1：0.54：2.87 的重量配比投入反应釜中，在温度为 100℃，压力为 0.1MPa 的条件下反应 0.5 小时后出料，经过滤处理后得水玻璃总量 2366 克，其中 SiO_2 含量为 14.5%，模数为 3.4，则

SiO_2 转化率=2366×14.5%÷（593×63%）=92%。

烧碱加量为 0.54 重量份，是根据生产的水玻璃要达到模数为 3.4 的要求而确定的。要生产模数为 3.4 的水玻璃，则每分稻壳灰对应烧碱加量具体推算过程如下：

$$2NaOH + 3.4SiO_2 \longrightarrow 3.4SiO_2 \cdot Na_2O + H_2O$$

2×40 3.4×60

$42\%\times x$ $1\times63\%\times92\%$

$x=1\times63\%\times92\%\times(2\times40)\div(3.4\times60)\div42\%$

$=0.54$

烧碱量过多会造成生产出的水玻璃模数偏低，氧化钠浓度高，从而造成白碳黑生产时用酸量增加，造成生产成本增高；过少会造成生产出的水玻璃模数偏高，影响二氧化硅的提取量。

将滤液密度调配为 20Be（SiO_2 含量为 14.5%；Na_2O 含量为 4.4%），在 95℃的温度范围内再按 8.5：1 的比例同时加入水玻璃和浓度为 50%w/w 硫酸，控制品 pH 为 9，反应 100min 后再补加浓度为 50%w/w 硫酸反应 1 小时，酸量以使 pH 至 3~4 为终点计算得到，经板框洗涤、磨浆、打浆、干燥包装后即得沉淀白碳黑成品 343 克。

二氧化硅转化率达 92%，每吨稻壳可产模数为 3.4 的水玻璃 0.946 吨，白碳黑 0.137 吨。产品性能见表 1。

实施例二

将 2500 克稻壳，经温度控制在 500℃燃烧后，得灰渣 549 克，其中 SiO_2 含量为 68%。将稻壳灰和 42%的工业烧碱和水按 1：0.64：2.9 的重量配比投入反应釜中，在温度为 120℃，压力为 0.25MPa 的条件下反应 1 小时后出料，经过滤处理后得水玻璃总量 2287 克，其中 SiO_2 含量为 15%，模数为 3.10，则

SiO_2 转化率=2287×15%÷（549×68%）=92%。

将滤液密度调配为 20Be（SiO_2 含量为 14.5%；Na_2O 含量为 4.8%），在 60℃的温度范围内再按 9:1 的比例同时加入水玻璃和浓度为 50%w/w 硫酸，控制 pH 为 10.5，反应 100min

后再补加浓度为 50%w/w 硫酸反应 1 小时，酸量以使 pH 至 3~4 为终点计算得到，经板框洗涤、磨浆、打浆、干燥包装后即得沉淀白碳黑成品 343 克。

二氧化硅转化率达 92%，每吨稻壳可产模数为 3.10 的水玻璃 0.915 吨，白碳黑 0.137 吨。产品性能见表 1。

实施例三

取 2500 克稻壳，经温度控制在 650℃燃烧后，得灰渣 504 克，其中 SiO_2 含量为 74%。将稻壳灰和 42%的工业烧碱和水按 1：0.60：3.0 的重量配比投入反应釜中，在温度为 100℃，压力为 0.1MPa 的条件下反应 0.5 小时后出料，经过滤处理后得水玻璃总量 2187 克，其中 SiO_2 含量为 15.7%，模数为 3.6，则

SiO_2 转化率=2187×15.7%÷（504×74%）=92%。

将滤液密度调配为 20Be（SiO_2 含量为 14.5%；Na_2O 含量为 4.2%），在 75℃的温度范围内再按 8：1 的比例同时加入水玻璃和浓度为 50%w/w 硫酸，控制 pH 为 8.5，反应 100min 后再补加浓度为 50%w/w 硫酸反应 1 小时，酸量以使 pH 至 3~4 为终点计算得到，经板框洗涤、磨浆、打浆、干燥包装后即得沉淀白碳黑成品 343 克。

二氧化硅转化率达 92%，每吨稻壳可产模数为 3.4 的水玻璃 0.875 吨，白碳黑 0.137 吨。产品性能见表 1。

实施例四

取 2500 克稻壳，经温度控制在 200℃燃烧后，得灰渣 650 克，其中 SiO_2 含量为 57%。将稻壳灰和 42%的工业烧碱和水按 1：0.54：2.87 的重量配比投入反应釜中，在温度为 120℃，压力为 0.1MPa 的条件下反应 1 小时后出料，经过滤处理后得水玻璃总量 2369 克，其中 SiO_2 含量为 6.5%，Na_2O 含量为 4.8%，模数为 1.4，则

SiO_2 转化率=2369×6.5%÷（650×57%）=42%。

二氧化硅转化率仅 42%，由于生产出的水玻璃模数太低，氧化钠浓度高，会造成白碳黑生产时用酸量增加，造成生产成本增高，因而无进一步试验生产白碳黑的必要。

实施例五

取 2500 克稻壳经 750℃燃烧后,得灰渣 440 克，其中 SiO_2 含量为 85%。将稻壳灰和 42%的工业烧碱和水按 1：0.60：3.0 的重量配比投入反应釜中，在温度为 120℃，压力为 0.1MPa 的条件下反应 1 小时后出料，经过滤处理后得水玻璃总量为 1870 克，其中 SiO_2 含量为 15.3%，模数为 3.4，则

SiO_2 转化率=1870×15.3%÷(440×85%)=76.5%。

将滤液密度调配为 20Be（SiO_2 含量为 14.5%；Na_2O 含量为 4.4%），在 75℃的温度范围内再按 8.5：1 的比例同时加入水玻璃和浓度为 50%w/w 硫酸，控制 pH 为 9，反应 100min 后再补加浓度为 50%w/w 硫酸反应 1 小时，酸量以使 pH 至 3~4 为终点计算得到，经板框洗涤、磨浆、打浆、干燥包装后即得沉淀白碳黑成品 343 克。

二氧化硅转化率 76.5%，每吨稻壳可产模数为 3.4 的水玻璃 0.748 吨，白碳黑 0.114 吨。产品性能见表 1。

表 1 产品性能

编号		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
灰渣中 SiO_2 (%)		63	68	74	57	85
SiO_2 转化率(%)		92	92	92	42	76.5
白碳黑	SiO_2 含量(%)	92	92	92		92
	吸油值（ml/g）	2.0	3.1	2.7		2.6
	Fe （ ppm）	100	100	100		100
	pH	6.5	6.5	6.5		6.5
	比表面积m^2/g	125	330	260		240
	堆积密度(g/l)	222	167	200		200

上述试验表明，本发明提供的方法，稻壳灰中活性 SiO_2 的含量高，转化率高，白碳黑生产周期短，生产成本低，而且制备得到的白碳黑比表面积大，杂质含量低，产品具有较强的市场竞争力。